

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 494 702

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 24797

(54) Membrane échangeuse d'ions et son procédé de fabrication.

(51) Classification internationale (Int. Cl.º). C 08 J 5/22, 7/18; C 25 B 13/08 // C 08 F 259/08.

(22) Date de dépôt..... 21 novembre 1980.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 21 du 28-5-1982.

(71) Déposant : Société dite : SOCIETE DE RECHERCHES TECHNIQUES ET INDUSTRIELLES,
résidant en France.

(72) Invention de : Louis Mas, Michel Bernard, Adolphe Chapiro et Anna-Maria Bonamour.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Philippe Guilguet, Thomson-CSF, SCPI,
173, bd Haussmann, 75360 Paris Cedex 08.

MEMBRANE ECHANGEUSE D'IONS ET SON PROCEDE DE FABRICATION.

L'invention concerne une membrane échangeuse d'ions et son procédé de fabrication.

En électrolyse notamment, il est souvent nécessaire de séparer les produits obtenus à l'anode de ceux obtenus à la cathode : ce résultat est atteint en interposant entre les deux électrodes un diaphragme qui assure le transport du courant électrique sous forme ionique. Pour accomplir correctement sa fonction, un tel diaphragme doit présenter un certain nombre de qualités. Notamment le matériau qui le constitue doit présenter une bonne perméabilité aux ions, une forte porosité et une bonne mouillabilité pour diminuer la résistance électrique. Il doit être homogène et présenter des pores de faible taille pour éviter les transferts de gaz. Il doit également être non conducteur électronique pour éviter les courts-circuits entre électrodes. Enfin, ce matériau doit présenter des caractéristiques mécaniques appropriées et résister à l'électrolyte utilisé à la température de fonctionnement.

Dans le cas de l'électrolyse de l'eau pratiquée en milieu fortement alcalin les matériaux utilisables sont restreints à l'amianté sous forme de feutre, carton ou tissu et, éventuellement à des plastiques poreux ou tissés.

Malheureusement, il est impossible d'obtenir l'amianté dans de faibles épaisseurs, sa résistance électrique ne peut donc être minimisée au-delà d'un certain niveau.

Par ailleurs, la consommation d'énergie est d'autant plus faible que la température de fonctionnement est plus élevée ce qui peut amener à faire travailler les électrolyseurs au-dessus de 120° C. A ces températures, on assiste à une corrosion très vive de l'amianté et à une chute des propriétés mécaniques des matériaux plastiques conventionnels.

Un autre produit utilisé dans les mêmes types d'application est également connu, il s'agit d'un produit obtenu par greffage de monomère par voie radiochimique sur les polymères fluorés, en

particulier le polytétrafluoroéthylène dénommé PTFE dans la suite de la description. Dans un cas, le polymère est irradié en présence du monomère greffon qui se fixe directement sur les chaînes fluoro-carbonées : c'est un greffage direct. Dans un autre cas le polymère est préalablement irradié à l'air, puis mis en présence du monomère greffon, lequel se fixe sur les chaînes fluoro-carbonées par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène : c'est un greffage par préirradiation. Selon les types de monomères greffons utilisés, les sites actifs greffés sur les polymères fluoro-carbonés sont acides (acide acrylique, styrène sulfoné...) ils sont alors dits cationiques, ou bien basique (aminés) ils sont alors dit anioniques.

Ce type de produit a une tenue généralement bonne aux agents chimiques agressifs, mais supporte mal ces mêmes agresseurs quand la température s'élève. De plus, ce type de greffage a été appliqué jusqu'à maintenant à des polymères massifs en feuilles.

Or les contraintes rencontrées dans certaines applications imposent un fonctionnement à 200° C dans la potasse à 40 % de concentration avec un diaphragme poreux.

La présente invention a pour but de pallier les inconvénients des produits connus, énoncés précédemment et concerne une membrane échangeuse d'ions applicable, notamment, à la fabrication de diaphragme pour électrolyseur capable de résister à des conditions de fonctionnement extrêmement dures. Elle concerne également le procédé d'obtention d'une telle membrane.

L'invention concerne plus particulièrement une membrane échangeuse d'ions du type constitué d'un tissu ou d'une film en polymère fluoro-carboné, caractérisée en ce qu'elle est à la fois greffée et réticulée.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des explications qui vont suivre.

Une membrane échangeuse d'ions conforme à l'invention est essentiellement constituée d'un substrat constitué d'un tissu ou d'un film en polymère fluoro-carboné notamment en polytétra-fluoroéthylène greffé et réticulé. L'agent de réticulation agit en tant

qu'élément de rigidification du réseau macromoléculaire, ce qui contribue à améliorer la caractéristique mécanique et à renforcer la résistance du produit obtenu face à l'agressivité des agents chimiques.

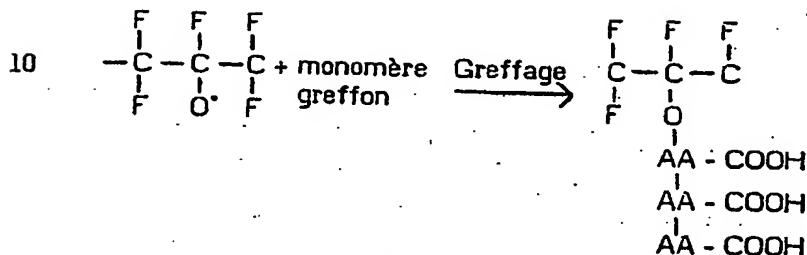
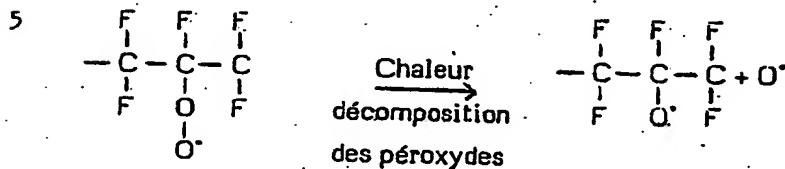
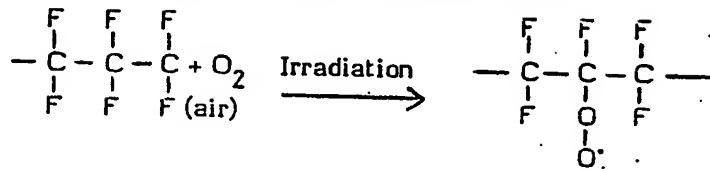
5 Dans le cas où le substrat est un PTFE le monomère greffon peut être, par exemple, de l'acide acrylique et l'agent de réticulation soit un agent de réticulation difonctionnel tel que le diméthacrylate d'éthylène glycol dénommé DEGMA dans la suite de la description, soit un agent de réticulation trifonctionnel tel que le 10 triallycyanurate dénommé TAC dans la suite de la description. Tout autre agent produisant les mêmes effets peut être incorporé dans des proportions compatible avec sa solubilité dans le mélange réactionnel.

15 Le procédé d'obtention d'une telle membrane échangeuse d'ions consiste, conformément à l'invention, à mettre en présence un substrat d'un tissu ou d'un film fluorocarboné par exemple, en PTFE à une irradiation au moyen d'un rayonnement ionisant selon une dose donnée et à mettre ce substrat ainsi irradié en contact avec un mélange réactionnel, contenant un monomère greffon d'une part, et 20 un agent de réticulation d'autre part, dans des conditions telles que se produisent simultanément un greffage et une réticulation.

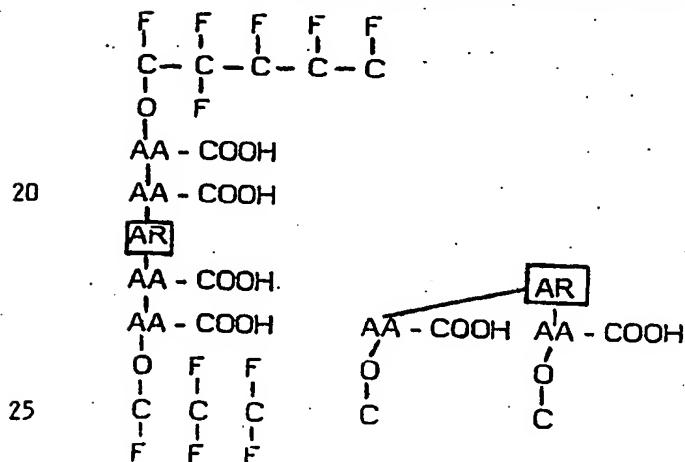
Comme cela a été dit précédemment, le monomère greffon peut être par exemple, l'acide acrylique et l'agent de réticulation du DEGMA ou du TAC ou tout autre agent équivalent.

25 Les mécanismes de réactions sont schématisés ci-dessous.

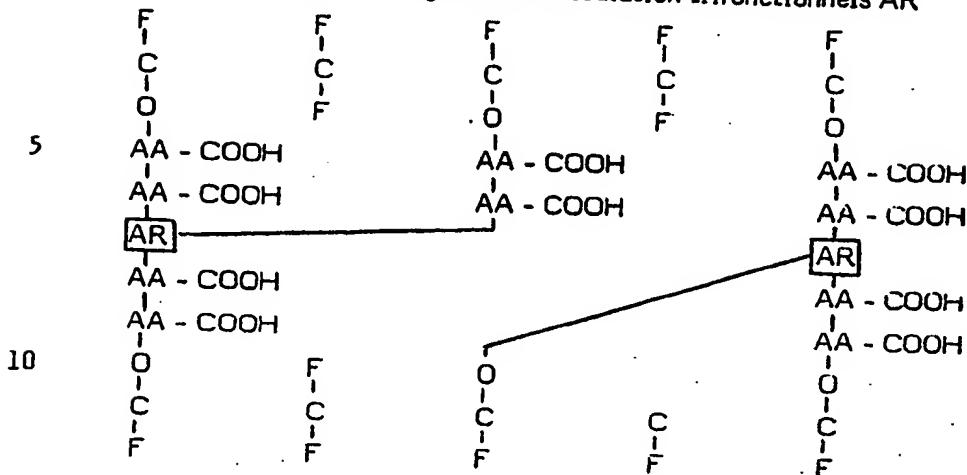
1. En l'absence d'agent de réticulation.



2. En présence d'agents de réticulation difonctionnel - AR



3. En présence d'agents de réticulation trifonctionnels AR



Quatre modes opératoires avec les proportions utilisées et les résultats obtenus sont maintenant donnés à titre d'exemple nullement limitatifs.

Ils font appel à deux types d'irradiations par rayonnement ionisant : l'un mettant en œuvre un rayonnement gamma fourni par une source au cobalt, les autres, des électrons fournis au moyen d'un accélérateur. De même, deux types de mélanges réactionnels (A) et (B) sont utilisés selon que l'agent de réticulation est respectivement le DEMAG ou le TAC, le monomère greffon dans tous les cas étant de l'acide acrylique.

Exemple 1

Un substrat de tissus en PTFE de $300 \mu\text{m}$ d'épaisseur convenablement nettoyé, est exposé au rayonnement gamma, émis par une source au cobalt 60 sous un débit de dose de $260 \text{ rad. min}^{-1}$, pendant le temps nécessaire pour qu'il reçoive une dose de $0,12 \text{ M rad}$. Cette opération est effectuée à l'air. Le substrat est pesé et introduit dans une ampoule de verre où il est mis en présence d'un mélange réactionnel à une température de l'ordre de 60°C et ceci, hors de la présence d'oxygène. Ce mélange (A) contient en poids, 47,5 % d'acide acrylique, 47,5 % d'eau distillée, 5 % de DEGMA. Le greffage et la réticulation s'opèrent simultanément et dans les conditions énoncées ci-dessus, le taux de greffage

est voisin de 10 %. On peut augmenter la vitesse de greffage en augmentant la température.

Le produit obtenu a subi un test de résistance chimique dans de la potasse à 40 %, à 200° C et a conservé ses qualités mécaniques et électriques durant 800 heures.

5 Exemple 2

Un substrat de même nature que dans l'exemple 1 précédent est irradié sous le même débit de dose pendant un temps nécessaire pour qu'il reçoive une dose de 0,25 M rad, puis greffé et reticulé selon le même mode opératoire à l'aide d'un mélange réactionnel (B) dont la composition est la suivante en poids : 45,45 % d'acide acrylique 45,45 % d'eau distillée, 9,1 % de TAC. Après un chauffage à 60° C durant 15 minutes le taux de greffage obtenu est de l'ordre de 14 %. Testé dans la potasse à 40 %, à 140° C, le produit ainsi obtenu résiste 800 heures sans perdre ses propriétés.

10 15 Exemple 3

Un substrat de tissus en PTFE est irradié sous électrons à l'aide d'un accélérateur délivrant un débit de dose de 2,4 M rad.min⁻¹. Le substrat défile sous l'accélérateur à une vitesse telle qu'il reçoit une dose de 0,2 M rad. Il est ensuite mise en présence du mélange réactionnel (A) dont la composition en poids est la suivante : 47,5 % d'acide acrylique, 47,5 % d'eau distillée et 5 % de DEGMA. Le tout est chauffé à 60° C. Le taux de greffage obtenu après 10 minutes est de l'ordre de 11 %. Testé dans la potasse à 40 %, à 200° C le produit obtenu conserve ses propriétés mécanique et électrique durant 1100 heures.

20 25 Exemple 4

Un substrat de tissus PTFE est irradié dans les mêmes conditions que dans l'exemple 3 et mis en présence du mélange réactionnel (B) (45,45 % d'acide acrylique, 45,45 % d'eau, 9,1 % de TAC) et chauffé à 60° C pendant environ 10 minutes. Il en résulte un taux de greffage de 10 %. Testé dans de la potasse à 40 % et 140° C, il conserve ses propriétés mécaniques et électriques durant 1100 heures. Dans les exemples décrits, le substrat est

un tissu mais il pourrait également s'agir d'un film. Le TAC et le DEGMA peuvent être respectivement utilisés jusqu'à des proportions de l'ordre de 15 %.

Le produit obtenu par le procédé selon l'invention présente 5 notamment une bonne perméabilité aux ions et une bonne mouillabilité. Il peut servir à la fabrication de membranes échangeuses d'ions sélectives des cations. Dans le cas où c'est un tissu qui a été ainsi greffé et réticulé, ce matériau ainsi traité est utilisé pour la fabrication de diaphragme pour électrolyse. S'il s'agit d'un film, ils 10 servent alors à la fabrication de membranes utilisables en électrodialyse, pour la production de chlore et de soude par électrolyse, dans les procédés électrochimiques avec séparation d'espèces ioniques.

REVENDICATIONS

1. Membrane échangeuse d'ions du type constitué d'un tissu ou d'un film en polymère fluorocarboné, caractérisée en ce qu'elle est à la fois gréffée et réticulée.
- 5 2. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère fluorocarboné est le polytétrafluoroéthylène dit PTFE.
3. Membrane selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le monomère greffon est de l'acide acrylique.
- 10 4. Membrane selon l'une des revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que l'agent de réticulation est difonctionnel.
- 5 10. Membrane selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'agent de réticulation est le diméthacrylate d'éthylène glycol dit DEGMA.
- 15 6. Membrane selon l'une des revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que l'agent de réticulation est trifonctionnel.
7. Membrane selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'agent de réticulation est le triallylcyanurate dit TAC.
- 20 8. Procédé de préparation d'une membrane échangeuse d'ions selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à soumettre un substrat en polymère fluorocarboné à une irradiation par rayonnement ionisant, puis à le mettre en présence d'un mélange réactionnel contenant un monomère greffon et un agent réticulant, à chauffer l'ensemble pour provoquer au sein du substrat ainsi irradié une réaction de greffage et de réticulation simultanée.
- 25 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ce substrat est en polytétrafluoroéthylène dit PTFE.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le monomère greffon est de l'acide acrylique.
- 30 11. Procédé selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que l'agent de réticulation est difonctionnel.
12. Procédé selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que l'agent de réticulation est trifonctionnel.

13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'agent de réticulation est le diméthacrylate d'éthylène glycol dit DEGMA.

5 14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'agent de réticulation est le triallylcyanurate dit TAC.

15 15. Procédé selon l'une des revendications 8, 9, 10, 11, caractérisé en ce que le mélange réactionnel dit mélange (A) contient en poids 47,5 % d'acide acrylique 47,5 % d'eau et 5 % de DEGMA.

10 16. Procédé selon l'une des revendications 8, 9, 10, 12, caractérisé en ce que le mélange réactionnel dit mélange (B) contient en poids 45,45 % d'acide acrylique, 45,45 % d'eau et 9,1 % de TAC.

15 17. Procédé selon l'une des revendications 8, 9, 10, 11 et 15, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- irradiation d'un substrat en tissu de PTFE de $300\mu\text{m}$ d'épaisseur par exposition au rayonnement gamma émis par une source au cobalt 60 sous un débit de 260 rad min^{-1} jusqu'à ce qu'il reçoive une dose de $0,12 \text{ M rad}$;
- mise en présence du substrat ainsi irradié avec un mélange réactionnel de type (A) ;
- chauffage à une température égale ou supérieure à 60°C .

18. Procédé selon l'une des revendications 8, 9, 10, 11 et 16, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

25

- irradiation d'un substrat en tissu de PTFE de $300\mu\text{m}$ d'épaisseur par exposition au rayonnement gamma émis par une source au cobalt 60 de 260 rad min^{-1} jusqu'à ce qu'il reçoive une dose de $0,25 \text{ M rad}$;
- mise en présence du substrat ainsi irradié avec un mélange réactionnel de type (B) ;

30

- chauffage à une température égale ou supérieure à 60°C .

19. Procédé selon l'une des revendications 8, 9, 10, 11 et 15, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- irradiation d'un substrat en tissus de PTFE sous électrons au

- irradiation d'un substrat en tissus de PTFE sous électrons au moyen d'un accélérateur délivrant un débit de dose de $2,4 \text{ M rad} \cdot \text{min}^{-1}$, le substrat défilant sous l'accélérateur à une vitesse telle qu'il reçoit une dose de $0,2 \text{ M rad}$;
- 5 - mise en présence du substrat ainsi irradié avec un mélange réactionnel de type (A) ;
- chauffage à une température égale ou supérieure à 60°C .

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le mélange réactionnel de type (A) est remplacé par le mélange réactionnel de type (B).